



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 40 39 213 C 2

⑬ Int. Cl. 6:
B 01 D 53/36
B 01 D 50/00
B 03 C 3/00
F 23 J 15/00

⑪ Aktenzeichen: P 40 39 213.8-43
⑫ Anmeldetag: 8. 12. 90
⑬ Offenlegungstag: 11. 6. 92
⑭ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 3. 2. 94

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑮ Patentinhaber:
Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:
Weisweiler, Werner, Prof. Dipl.-Ing. Dr., 7537
Remchingen, DE; Herrmann, Erhard, Dipl.-Ing., 7516
Karlsbad, DE; Fennemann, Wolfgang, 6367 Karben,
DE; Sauer, Harald, Dr.-Ing. Dr., 6000 Frankfurt, DE;
Thöne, Bernd, Dipl.-Ing., 8380 Friedberg, DE

⑰ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 38 01 785 A1
DE 37 01 527 A1
DE 38 42 980 A1
DE 34 29 332 A1
DE 32 35 558 A1

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur Entstaubung, Entschwefelung und Entstickung von Verbrennungsgasen

DE 40 39 213 C 2

DE 40 39 213 C 2

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Entstaubung, Entschwefelung und Entstickung von Verbrennungsabgasen sowie auf eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Bei der Energieerzeugung zum Zweck der Stromgewinnung sowie der Durchführung endothermer Prozesse durch Verbrennung von Brennstoffen mit Luftsauerstoff entstehen Verbrennungsabgase, die Stickstoff, Kohlendioxid, Wasser und Sauerstoff sowie verschiedene Schadstoffe enthalten. Der Sauerstoffgehalt der Verbrennungsabgase beträgt in der Regel 1 bis 10%. Als besonders wichtige Schadstoffe werden insbesondere HCl, Oxide des Schwefels und Stickstoffs — also SO₂, SO₃, NO und NO₂ — sowie die staubförmige Flugasche, die aus dem Verbrennungsraum mit dem Abgasstrom ausgetragen wird, angesehen. Diese Schadstoffe müssen weitgehend aus den Verbrennungsabgasen abgetrennt werden. Der SO₂-Gehalt der Verbrennungsabgase liegt in der Regel zwischen 500 und 10 000 mg/Nm³, während der SO₃-Gehalt nur bis zu 50 mg/Nm³ Abgas beträgt. Die Oxide des Stickstoffs sind in den Verbrennungsabgasen in einer Menge von ca. 100 bis 3000 mg/Nm³, berechnet als NO₂, enthalten. Der Staubgehalt der Verbrennungsabgase beträgt in der Regel ca. 1 bis 10 g/Nm³; er kann aber auch auf Werte um 50 g/Nm³ ansteigen. Neben diesen, mengenmäßig besonders bedeutenden Schadstoffen sind in den Verbrennungsabgasen weitere Schadstoffe, z. B. N₂O, HF, Schwermetalle, Schwermetallverbindungen, Dioxine, Furane, hochkondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe sowie CO, enthalten, deren Abtrennung an dieser Stelle außer Betracht bleiben kann.

Die Entstaubung von Verbrennungsabgasen nach bekannten Verfahren wird in der Praxis in erheblichem Umfang durchgeführt, wobei insbesondere die Fließkraftabscheidung, die Filtration und die Elektrofiltration zur Anwendung kommen. Zur Entschwefelung der Verbrennungsabgase — also zur Abtrennung von SO₂ und SO₃ — werden heute nasse, quasi-trockene und trockene Abscheideverfahren eingesetzt, die im wesentlichen entweder mit wässrigen alkalischen Lösungen oder den festen Absorptionsmitteln CaO bzw. Ca(OH)₂ arbeiten. Bei den bekannten Entschwefelungsverfahren wird auch der größte Teil des HCl aus den Verbrennungsabgasen entfernt. Die Entstickung der Verbrennungsabgase — also die Abtrennung von NO und NO₂ — wird heute durch katalytische Reduktion mit NH₃ bei Temperaturen von 300 bis 500°C oder durch nichtkatalytische Reduktion mit NH₃ bei 750 bis 1000°C erreicht. Auch die gleichzeitige Entschwefelung und Entstickung von Verbrennungsabgasen wurde bereits vorgeschlagen.

Aus der DE-OS 34 29 332 ist ein Verfahren zur simultanen Abtrennung von NO_x und SO₂ aus Rauchgasen mit Hilfe von Feststoffen in einer aus Wirbelschichtreaktor, Abscheider und Rückführleitung gebildeten zirkulierenden Wirbelschicht bekannt, wobei das Rauchgas als Fluidisierungsgas benutzt wird und die Wirbelschicht aus Feststoffen zweier unterschiedlicher Körnungsbereiche und wenigstens zweier unterschiedlicher Arten besteht. Bei diesem bekannten Verfahren werden die Rauchgase bei einer Temperatur von 160 bis 500°C behandelt. Als Reduktionsmittel zur katalytischen Reduktion des NO_x wird NH₃ eingesetzt. Als Katalysatoren für die NO_x-Reduktion sollen Metalle der Gruppe Ti, V, Fe oder Cu oder deren Oxide verwendet werden.

Der feinere Feststoff besteht beim bekannten Verfahren aus Erdalkalioxiden, Hydroxiden oder Carbonaten. Die Wirbelschicht wird mit einer Gasgeschwindigkeit von 1 bis 10 m/s und mit einer mittleren Suspensionsdichte von 0,2 bis 2 kg/m³ gefahren. Das aus der DE-OS 34 29 332 bekannte Verfahren hat den Nachteil, daß die Rauchgase zunächst in einem elektrostatischen Staubabscheider staubfrei gemacht und erst danach als Fluidisierungsgas in den Wirbelschichtreaktor eingebracht werden.

Aus der DE-OS 36 42 980 ist ein Verfahren zur katalytischen Reduktion von in einem Gas enthaltenen NO mit dem Reduktionsmittel NH₃ bekannt, bei dem das NO-haltige Gas mit NH₃ gemischt und die Mischung bei 185 bis 500°C sowie bei Normaldruck am Katalysator zur Reaktion gebracht wird und bei dem der Katalysator aus einem sauren Träger sowie den katalytisch aktiven Substanzen CuSO₄, MnSO₄, FeSO₄ und/oder Fe₂(SO₄)₃ besteht. In der DE-OS 36 42 980 wird ferner vorgeschlagen, daß die katalytische Reduktion des NO in der Wirbelschicht vorzugsweise in der zirkulierenden Wirbelschicht, durchgeführt wird. Dieses bekannte Verfahren ist nicht nur auf die Entstickung von Verbrennungsabgasen gerichtet, sondern es eröffnet auch die Möglichkeit, daß der katalytischen Entstickung in der Wirbelschicht eine Vorrichtung zur Staubabscheidung nachgeschaltet wird, die auch den noch im Abgas enthaltenen Staub abtrennt.

Ferner wird in der DE-OS 37 01 527 ein Verfahren zur gleichzeitigen Entstickung und Entschwefelung eines sauerstoffhaltigen Abgases vorgeschlagen, bei dem das Abgas mit NH₃ gemischt und dann als Wirbelgas einer Wirbelschicht zugeführt wird, wobei das Wirbelfeld aus einem Katalysator besteht, der die Reduktion des NO mit NH₃ zu N₂ und H₂O sowie die Oxidation des SO₂ mit O₂ zu SO₃ bewirkt. Der in der DE-OS 37 01 527 vorgeschlagene Katalysator besteht aus einem Träger, den katalytisch aktiven Substanzen V₂O₅ sowie Fe₂O₃, FeSO₄ und/oder Fe₂(SO₄)₃ sowie Alkalisulfaten. Das durch Oxidation gebildete SO₃ kann in Form von Schwefelsäure gewonnen oder durch ein Entschwefelungsmittel gebunden werden, das aus Na₂CO₃, MgO, MgCO₃, CaO, CaCO₃ und/oder Ca(OH)₂ besteht. Das Entschwefelungsmittel kann entweder direkt in die Wirbelschicht eingebracht werden, oder es wird mit dem Wirbelgas in Kontakt gebracht, nachdem das Wirbelgas die Wirbelschicht verlassen hat. Das bekannte Verfahren wird bei einer Temperatur von 350 bis 600°C durchgeführt. Obwohl das aus der DE-OS 37 01 527 bekannte Verfahren die gleichzeitige Entschwefelung und Entstickung von Verbrennungsabgasen ermöglicht, hat es dennoch den Nachteil, daß zu seiner Durchführung ein Katalysator benötigt wird, dessen Herstellung Kosten verursacht und der im Verlauf des Betriebs durch mechanischen Abrieb verbraucht wird. Außerdem führen größere Staubgehalte im Rohgas zu Verfahrensstörungen. Schließlich ist es außerordentlich schwierig, aus dem die Wirbelschicht verlassenden Gas das nicht verbrauchte Entschwefelungsmittel — insbesondere CaO und Ca(OH)₂ — quantitativ abzuscheiden.

Der Erfundung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Entstaubung, Entschwefelung und Entstickung von Verbrennungsabgasen zu schaffen, das betriebssicher und kostengünstig arbeitet und das in Gegenwart der im Verbrennungsabgas enthaltenen Flugasche eine hohe Entschwefelungs- und Entstickungsleistung aufweist sowie eine optimale Entstaubung ermöglicht, wobei insbesondere eine weitgehende Abtrennung

des nicht verbrauchten Entschwefelungsmittels erreicht werden soll.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die staubhaltigen Verbrennungsabgase mit NH₃ gemischt und dann als Wirbelgas einem Wirbelschichtreaktor zugeführt werden, der ein Feststoffgemisch aus Flugasche, Eisensulfaten und den Kalziumverbindungen Ca(OH)₂, CaCO₃, CaO, CaSO₄ sowie CaSO₃ enthält, dem FeSO₄ in Form einer wäßrigen Lösung oder als kristalliner Feststoff sowie Ca(OH)₂ zugeführt werden und der bei einer Temperatur von 300 bis 450°C, einer mittleren Feststoffkonzentration von 0,3 bis 3 kg/Nm³ und einer Gasgeschwindigkeit von 2,5 bis 7,5 m/s betrieben wird, daß die aus dem Wirbelschichtreaktor austretenden Verbrennungsabgase in einen mehrstufigen Elektroabscheider geführt werden, daß die in der ersten Stufe des Elektroabscheiders abgeschiedenen Feststoffe in den Wirbelschichtreaktor zurückgeführt und die in den weiteren Stufen des Elektroabscheiders abgeschiedenen Feststoffe teilweise in den Wirbelschichtreaktor zurückgeführt und teilweise ausgetragen werden.

Durch diese Verfahrensführung wird in vorteilhafter Weise sowohl eine weitgehende Entstaubung, als auch eine weitgehende Entschwefelung und Entstickung der Verbrennungsabgase erreicht. Während im Reingas immer ein Reststaubgehalt von weniger als 50 mg/Nm³ eingehalten werden kann, liegt der SO₂- und der NO_x-Gehalt (letzterer berechnet als NO₂) im Reingas immer jeweils unter 200 mg/Nm³. Es kommt hinzu, daß nur sehr geringe Mengen der Eisensulfate ausgetragen werden, da mindestens 90% der Eisensulfate in der ersten Stufe des Elektroabscheiders abgeschieden und in den Wirbelschichtreaktor zurückgeführt werden. Ein besonderer Vorteil des erfundengemäßen Verfahrens, der für den Fachmann nicht vorhersehbar war, besteht darin, daß die Eisensulfate, welche die erste Stufe des Elektroabscheiders passieren, die Abscheidung der feinteiligen Flugasche, der feinteiligen Reaktionsprodukte des Ca(OH)₂ — also CaSO₃, CaSO₄ und CaCO₃ — und des feinteiligen, nicht verbrauchten Ca(OH)₂ entscheidend begünstigt, so daß nahezu die gesamte Menge des nicht verbrauchten Ca(OH)₂ im Feststoffkreislauf verbleibt und für die Bindung der Oxide des Schwefels zur Verfügung steht. Die durch die Eisensulfate verursachte, nahezu quantitative Abscheidung des Ca(OH)₂ im Elektroabscheider bewirkt, daß der molare stöchiometrische Überschuß von Ca(OH)₂ zum gesamten Schwefelgehalt der Verbrennungsabgase im Gegensatz zu dem bei den bekannten trockenen Entschwefelungsverfahren üblichen molaren Überschuß lediglich 1,3 bis 1,8 beträgt. Dieser Vorteil stellt einen erheblichen technischen Fortschritt dar. Schließlich wird auch das im Verbrennungsabgas enthaltene HCl nahezu quantitativ durch Reaktion mit dem Ca(OH)₂ abgetrennt. Die im Wirbelschichtreaktor befindlichen Eisensulfate entstehen aus FeSO₄, das dem Wirbelschichtreaktor entweder in Form einer wäßrigen Lösung oder als kristalliner, kristallwasserhaltiger Feststoff zugeführt wird. Die Eisensulfate sind ein wasserfreies Gemisch aus FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃ und Oxsulfaten des Eisens. Die im Wirbelschichtreaktor befindlichen Kalziumverbindungen entstehen durch Reaktion von SO₂, SO₃ und CO₂ mit dem Ca(OH)₂, das dem Wirbelschichtreaktor zugeführt wird. Durch die erfundengemäßen Verfahrensparameter (mittlere Feststoffkonzentration von 0,3 bis 3 kg/m³, Gasgeschwindigkeit von 2,5 bis 7,5 m/s) tritt eine gleichmäßige Vermischung aller Reaktanten ein, ohne daß der

Wirbelschichtreaktor durch die Feststoffteilchen eine mechanische Erosion erleidet. Bei diesen Bedingungen bleibt aber auch die kristalline Struktur der Eisensulfate und insbesondere des FeSO₄ weitgehend erhalten.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß den Verbrennungsabgasen pro Mol NO₂ 0,7 bis 1,3 Mol NH₃ zugegeben werden. Der NH₃-Überschuß führt nicht zu einem Ammoniakschlupf im Reingas, und die aus dem Elektroabscheider abgezogenen festen Verfahrensrückstände enthalten nur eine sehr geringe Menge an Ammoniumsalzen.

Ferner ist in weiterer Ausgestaltung der Erfindung vorgesehen, daß das Ca(OH)₂ ganz oder teilweise durch CaO ersetzt wird. Hierdurch können die Verfahrenskosten gesenkt werden, ohne daß es zu einer Beeinträchtigung der Entschwefelungsleistung kommt. Es ist lediglich darauf zu achten, daß sowohl das Ca(OH)₂ als auch das CaO feinteilig sind — also einen Teilchendurchmesser <50 µm aufweisen und daß diese beiden Stoffe möglichst wenig CaCO₃ enthalten — also der CaCO₃-Gehalt beider Verbindungen sollte <5 Gew.% sein.

Zur Erhöhung der Entstickungsleistung ist in weiterer Ausgestaltung der Erfindung vorgesehen, daß dem Feststoffgemisch pro Mol des in den Wirbelschichtreaktor eingebrachten FeSO₄ 0,1 bis 0,5 Mol MnSO₄ zugegeben werden. Durch diese Maßnahme läßt sich die Entstickungsleistung von ca. 90% auf ca. 93 bis 95% steigern. Andererseits ist das MnSO₄ — wie auch die Eisensulfate — in den festen Verfahrensprodukten, die den Elektroabscheider verlassen, in so geringer Menge enthalten, daß es die Umwelt nicht belastet.

Nach der Erfindung ist schließlich vorgesehen, daß der Wirbelschichtreaktor mit einem Feststoffgemisch betrieben wird, das aus 0,1 bis 5 Gew.% Eisensulfaten, berechnet als FeSO₄, 10 bis 60 Gew.% Flugasche und Rest Kalziumverbindungen besteht. Bei diesen Bedingungen werden sowohl hinsichtlich der Entstaubung als auch hinsichtlich der Entstickung und Entschwefelung sehr gute Ergebnisse erreicht. Der in der Flugasche eventuell enthaltene, unverbrauchte Kohlenstoff beeinflußt die Abgasreinigung nicht nachteilig.

Die festen Verfahrensprodukte zeichnen sich in überraschender Weise dadurch aus, daß sie einen sehr geringen Gehalt an CaSO₃, CaO und Ca(OH)₂ aufweisen und daß die Eigenschaften der Flugasche durch das bei der Entschwefelungsreaktion entstehende CaSO₄ und das als Nebenprodukt anfallende CaCO₃ erheblich verbessert werden. Es wurde nämlich beobachtet, daß die Handhabbarkeit des festen Verfahrensprodukts durch Besprühen mit Wasser erheblich verbessert werden kann, da das resultierende Produkt körnig ist, keinen Staubcharakter hat und durch den Verdünnungseffekt der Kalziumverbindungen insgesamt einen sehr geringen Schwermetallgehalt aufweist. Außerdem liegen die im Verfahrensprodukt enthaltenen Schwermetalle weitgehend in immobilisierter Form — also z. B. als Oxide — vor, was noch durch den geringen Gehalt an CaO und Ca(OH)₂ sowie durch die Bindungswirkung des wasserfreien CaSO₄ begünstigt wird.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird ferner durch die Schaffung einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gelöst, die aus einem mit konischem Boden versehenen sowie einbautenfreien Wirbelschichtreaktor und einem mehrstufigen Elektroabscheider besteht, welche durch einen Abgaskanal miteinander verbunden sind, bei der in den konischen Böden des Wirbelschichtreaktors die Leitung für die Zu-

fuhr der staubhaltigen Verbrennungsabgase mündet, bei der jede Stufe des Elektroabscheiders einen Staubbunker aufweist, bei der die einzelnen Staubbunker durch eine Feststoffrückführleitung mit dem konischen Teil des Wirbelschichtreaktors verbunden sind und bei der die Feststoffrückführleitung eine Einrichtung zur Entnahme von Feststoffen aufweist. Diese Vorrichtung gestaltet die betriebssichere Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens auch im großen Maßstab. Die Höhe des Wirbelschichtreaktors ist so zu bemessen, daß für die Feststoffteilchen bei einmaligem Durchgang durch den Reaktor eine mittlere Verweilzeit von 2 bis 8 Sekunden zur Verfügung steht.

Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die Wand der ersten Stufe des Elektroabscheiders, die der Gasaustrittsöffnung des Abgaskanals benachbart ist, Gasdurchtrittsöffnungen aufweist und daß sich unterhalb der Wand ein Staubbunker befindet, der über die Feststoffrückführleitung mit dem konischen Teil des Wirbelschichtreaktors verbunden ist. In überraschender Weise hat sich gezeigt, daß bereits an der mit Gasdurchtrittsöffnungen versehenen Wand ein großer Teil der Eisensulfate abgeschieden wird und über den unterhalb der Wand angeordneten Staubbunker in den konischen Teil des Wirbelschichtreaktors zurückgeführt werden kann. Diese Gestaltung des Elektroabscheiders ermöglicht also, daß aus dem Feststoffkreislauf nur eine sehr geringe Menge der Eisensulfate ausgetragen wird.

Schließlich ist nach der Erfindung vorgesehen, daß dem Elektrofilter ein Schlauchfilter nachgeschaltet ist, das über die Feststoffrückführleitung mit dem konischen Teil des Wirbelschichtreaktors in Verbindung steht. Diese Ausführung kommt in den Fällen zur Anwendung, in denen es erforderlich ist, den Staubgehalt des Reingases auf einen Wert unter 20 mg/Nm³ abzusenken. Das Schlauchfilter wird durch Rückspülung oder Pulsen abgereinigt, und die abgeschiedenen Feststoffteilchen werden über die Feststoffrückführleitung teilweise in den konischen Teil des Wirbelschichtreaktors zurückgeführt. Die verwendeten Schlauchfilter und Abreinigungsvorrichtungen sind an sich bekannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die Vorrichtung zu seiner Durchführung werden nachfolgend anhand der Zeichnung beispielhaft erläutert.

Über die Leitung 1 wird das staubhaltige Verbrennungsabgas, dessen Temperatur ca. 380°C beträgt und das einen Staubgehalt von ca. 6 g/Nm³, einen mittleren SO₂-Gehalt von 1500 mg/Nm³ sowie einen NO_x-Gehalt von etwa 600 mg/Nm³ (berechnet als NO₂) hat, in den konischen Boden 2 des Wirbelschichtreaktors 3 als Fluidisierungsgas eingebracht. Der Wirbelschichtreaktor 3 hat eine Höhe von 20 m und wird mit einer Gasgeschwindigkeit von 4 m/sec. betrieben, so daß die Feststoffteilchen im Wirbelschichtreaktor bei einmaligem Durchgang eine Verweilzeit von ca. 5 sec. haben. Aus dem Vorratsbehälter 4 werden über die Leitung 5 pro Nm³ Abgas 250 mg gasförmiges NH₃ in die Leitung 1 eingebracht, die als Mischstrecke wirkt. Aus dem Vorratsbunker 6 werden über die Leitung 7 pro Nm³ Abgas 2610 mg Ca(OH)₂ über den konischen Boden 2 in den Wirbelschichtreaktor 3 pneumatisch eingebracht, wobei als Fördermedium Luft verwendet wird. Das Ca(OH)₂ hat einen mittleren Teilchendurchmesser von ca. 10 µm und einen CaCO₃-Gehalt < 3%.

Im Wirbelschichtreaktor 3 mischen sich alle Reaktanten und gelangen über die Gasaustrittsöffnung 10 des Abgaskanals 8 in den Elektroabscheider 9, der aus drei Stufen 9a, 9b, 9c besteht. Die dem Abgaskanal 8 benach-

barte Wand 11 der ersten Stufe 9a des Elektroabscheiders 9 ist mit Gasdurchtrittsöffnungen 12 versehen, durch die das Abgas in die erste Stufe 9a des Elektroabscheiders 9 eintritt. Die einzelnen Stufen des Elektroabscheiders 9 sind jeweils mit den Staubbunkern 13a, 13b und 13c ausgerüstet, während sich unterhalb des Abgaskanals 8 der Staubbunker 14 befindet, der an die Wand 11 der ersten Stufe 9a des Elektroabscheiders 9 unmittelbar angrenzt. Der Elektroabscheider 9 weist die an sich bekannten Merkmale auf; er ist also mit Sprüh- und Niederschlagselektroden ausgerüstet und wird durch Klopfung abgereinigt, wobei der abgereinigte Staub in die einzelnen Staubbunker 13a, 13b und 13c fällt. Das entstaubte Abgas verläßt den Elektroabscheider 9 über die Leitung 15. Es hat einen Staubgehalt von 50 mg/Nm³, einen SO₂-Gehalt von weniger als 200 mg/Nm³ und einen NO_x-Gehalt von weniger als 200 mg/Nm³. Im Schlauchfilter 16 erfolgt eine weitere Entstaubung, so daß der Staubgehalt des über die Leitung 17 in die Atmosphäre entlassenen Reingases kleiner als 10 mg/Nm³ ist. Das Schlauchfilter wird durch periodisches Pulsen mit einem Reingassstrom abgereinigt.

Aus dem Vorratsgefäß 18 werden über die Leitungen 19 und 20 sowie über den konischen Boden 2 pro Nm³ Abgas 366 mg FeSO₄ · 7 H₂O in den Wirbelschichtreaktor 3 gefördert. Das FeSO₄ · 7 H₂O wird während des Durchgangs durch den Wirbelschichtreaktor 3 und den Elektroabscheider 9 entwässert und teilweise oxidiert, so daß im Verfahrensprodukt ein Gemisch aus Eisensulfaten vorliegt. Ca. 90% der Eisensulfate werden durch Prallabscheidung im Staubbunker 14 gesammelt und über die Leitung 20 in den Wirbelschichtreaktor 3 zurückgeführt. Aus den Staubbunkern 13a, 13b, 13c sowie aus dem Schlauchfilter 16 gelangt der dort angefallene Staub ebenfalls in die Feststoffrückführleitung 20 und wird teilweise über den konischen Boden 2 in den Wirbelschichtreaktor 3 eingetragen. Die Förderung des rückgeführten Staubs erfolgt pneumatisch mit Luft.

Der Feststoffrückführleitung 20 wird über die Leitung 21 ein Teil des abgeschiedenen, festen Verfahrensprodukts entnommen und im Sammelbunker 22 gelagert, bevor es — ggf. nach Besprühen mit Wasser — auf eine hierfür geeignete Deponie gebracht wird. Das im Sammelbunker 22 befindliche Produkt besteht aus folgenden Verbindungen:

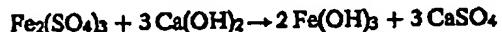
Eisensulfate (berechnet als Fe₂(SO₄)₃) = 2,5%, Ca(OH)₂ = 0,9%, CaCO₃ = 11,1%, CaSO₃ = 2,3%, CaSO₄ = 26,2%, Rest Flugasche.

Da die Verbrennungsabgase bei der Energieerzeugung aus Steinkohle angefallen waren, enthielt das Verfahrensprodukt keine nachweisbaren Mengen an Quecksilber, Kadmium und Zink.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Entstaubungsleistung von 99,2%, eine Entschwefelungsleistung von 95% und eine Entstickungsleistung von 90% erreicht, wobei das Endprodukt ein Verhältnis von CaSO₄ : CaSO₃ von ca. 10 : 1 aufweist und wobei etwa ein Drittel des zugegebenen Ca(OH)₂ zu CaCO₃ umgesetzt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet mit einem Verhältnis Ca : S von ca. 1,5 : 1, was als außerordentlich vorteilhafter Wert anzusehen ist. Die Eisensulfate und insbesondere das FeSO₄ wirken als Katalysator der Entstickungsreaktion, bei der die Oxide des Stickstoffs NO und NO₂ durch NH₃ reduziert werden. Die Katalysatorwirkung kann einerseits durch Zugabe von geringen Mengen MnSO₄ noch verbessert werden, wobei während des Dauerbetriebs keine Beeinträchtigung der katalytischen Wirkung der Eisensulfate und

des $MnSO_4$ durch die in den Verbrennungsabgasen enthaltene Asche beobachtet wurde. Andererseits kann die Menge des in den Wirbelschichtreaktor eingebrachten $FeSO_4$ dann vermindert werden, wenn das Verbrennungsabgas nur geringe Mengen an NO_x enthält, z. B. 5 300 mg/Nm^3 .

Es ist besonders vorteilhaft, das feste Verfahrensprodukt nach Abtrennung aus dem Verfahrenskreislauf anzufeuchten, da die Eisensulfate hierdurch entsprechend der Gleichung 10



in wasserunlösliche Verbindungen überführt werden. Weiterhin ist das im festen Verfahrensprodukt enthaltene $CaCO_3$ ein guter "Puffer" gegenüber dem sauren Regen. Beide Effekte wirken sich positiv auf das Deponie-Verhalten des festen Verfahrensprodukts aus. 15

Patentansprüche 20

1. Verfahren zur Entstaubung, Entschwefelung und Entstickung von Verbrennungsabgasen, dadurch gekennzeichnet, daß die staubhaltigen Verbrennungsabgase mit NH_3 gemischt und dann als Wirbelgas einem Wirbelschichtreaktor zugeführt werden, der ein Feststoffgemisch aus Flugasche, Eisensulfaten und den Kalziumverbindungen $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, CaO , $CaSO_4$ sowie $CaSO_3$ enthalt, dem $FeSO_4$ in Form einer wässrigen Lösung 25 oder als kristalliner Feststoff sowie $Ca(OH)_2$ zugeführt werden und der bei einer Temperatur von 300 bis 450°C , einer mittleren Feststoffkonzentration von 0,3 bis 3 kg/Nm^3 und einer Gasgeschwindigkeit von 2,5 bis 7,5 m/s betrieben wird, daß die aus dem 30 Wirbelschichtreaktor austretenden Verbrennungsabgase in einem mehrstufigen Elektroabscheider geführt werden, daß die in der ersten Stufe des Elektroabscheiders abgeschiedene Feststoffe in den Wirbelschichtreaktor zurückgeführt und die in 35 den weiteren Stufen des Elektroabscheiders abgeschiedenen Feststoffe teilweise in den Wirbelschichtreaktor zurückgeführt und teilweise ausge- tragen werden. 40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn- 45 zeichnet; daß den Verbrennungsabgasen pro Mol NO_2 0,7 bis 1,3 Mol NH_3 zugegeben werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das dem Wirbelschichtreaktor zugeführte $Ca(OH)_2$ ganz oder teilweise durch CaO 50 ersetzt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Feststoffgemisch pro Mol des in den Wirbelschichtreaktor eingebrachten $FeSO_4$ 0,1 bis 0,5 Mol $MnSO_4$ zugegeben werden. 55

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirbelschichtreaktor mit einem Feststoffgemisch betrieben wird, das aus 0,1 bis 5 Gew.% Eisensulfaten, berechnet als $FeSO_4$, 10 bis 60 Gew.% Flugasche und Rest Kalziumverbin- 60 dungen besteht.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeich- 65 net, daß sie aus einem mit konischem Boden (2) versehenen sowie einbautenfreien Wirbelschicht- reaktor (3) und einem mehrstufigen Elektroab- scheider (9) besteht, die durch einen Abgaskanal (8) miteinander verbunden sind, daß in den konischen

Boden (2) des Wirbelschichtreaktors (3) die Leitung (1) für die Zufuhr der staubhaltigen Verbrennungs- abgase mündet, daß jede Stufe des Elektroabscheiders (9a, 9b, 9c) einen Staubbunker (13a, 13b, 13c) aufweist, daß die einzelnen Staubbunker (13a, 13b, 13c) durch eine Feststoffrückführleitung (20) mit dem konischen Boden (2) des Wirbelschichtreaktors (3) verbunden sind und daß die Feststoffrück- führleitung (20) eine Einrichtung (21) zur Entnahme von Feststoffen aufweist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekenn- 70 zeichnet, daß die Wand (11) der ersten Stufe (9a) des Elektroabscheiders (9), die der Gasaustrittsöffnung (10) des Abgaskanals (8) benachbart ist, Gas- durchtrittsöffnungen (12) aufweist und daß sich unterhalb der Wand (11) ein Staubbunker (14) befindet, der über die Feststoffrückführleitung (20) mit dem konischen Boden (2) des Wirbelschichtreaktors (3) verbunden ist.

8. Vorrichtung nach den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektroabscheider (9) ein Schlauchfilter (16) nachgeschaltet ist, das über die Feststoffrückführleitung (20) mit dem konischen Boden (2) des Wirbelschichtreaktors (3) in Verbindung steht.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

